

Мальцева Л.А., проф., д.т.н.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, mla44@mail.ru

Abstract

Principles of alloying and structures of new steels for resilient elements and medical tools, combining high strength, corrosion resistance, elasticity and heat-resistance have been developed. Laws of structure changing and physical-mechanical properties of steels of different structural classes after various thermal and deformation processing have been revealed. The reasons of high plasticity and adaptability to manufacture of metastable austenitic steels has been established, allowing to spend cold plastic deformation with extremely high pressure degrees and to receive in structure nanocrystalline state. The technology of production a high-strength, corrosion resistance wire of the thinnest sections has been improved.

С каждым годом расширяется использование в машиностроении высокопрочных материалов. Необходимость удовлетворения растущих требований современной техники направляет исследователей к совершенствованию старых и изыскания новых способов повышения различных свойств материалов. Целью данной работы явилась разработка научных основ создания новых коррозионно-стойких алюминийсодержащих сталей, способов их упрочнения и технологических режимов получения высокопрочной проволоки, предназначенной для изготовления упругих элементов и медицинского инструмента, обладающих высокой прочностью, коррозионной стойкостью, теплостойкостью и повышенной технологичностью. Отметим, что разработка новых сталей основывалась на тщательном анализе имеющихся сведений о влиянии различных элементов на структуру и свойства сталей, а также учете опыта ряда промышленных предприятий, изготавливающих пружины и упругие элементы из этих материалов. За счет выбора соответствующих принципов легирования были получены стали различных структурных классов: мартенситно-старееющие; аустенитные; аустенитно-ферритные. Формирование высокопрочного состояния в сталях каждого конкретного структурного класса достигается в результате использования различных механизмов упрочнения: твердорастворного упрочнения, деформационного упрочнения в матричных фазах без фазовых переходов, деформационного упрочнения в метастабильных аустенитных сталях за счет полиморфных $\gamma \rightarrow \alpha$ или $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ превращений, протекающих за счет «наследования» дефектов аустенита высокодисперсными кристаллами мартенсита; упрочнения за счет дисперсионного последеформационного старения в одной из матричных фаз. Каждый механизм вносит тот или иной вклад в формирование высокопрочного состояния. В сталях различного класса ведущая роль в упрочнении отводится различным механизмам упрочнения. Поиск научно обоснованных решений выбора рациональных составов легированных сталей, в которых удалось бы максимально сочетать все возможные механизмы упрочнения с целью достижения высокопрочного состояния сталей и требуемого комплекса свойств, представлялся своевременным и необходимым.

**Мартенситно-старееющая сталь
03X12H8K5M2ЮТ (ЗИ90-ВИ)**

Из современных высокопрочных металлических материалов заметное место занимают мартенситно-старееющие стали. Основные преимущества мартенситно-старееющих сталей над другими конструкционными материалами заключается в высоком уровне физико-механических свойств, в том числе повышенном сопротивлении хрупкому разрушению, а также возможности применения в широком интервале температур от криогенных до 500..600°C. На кафедре металловедения УрФУ была разработана мартенситно-старееющая сталь 03X12H8K5M2ЮТ (ЗИ90-ВИ), которая вследствие хорошего сочетания как технологических, так и служебных свойств внедрена в метизное производство по изготовлению игольной проволоки, предназначенной для изготовления медицинского инструмента. В результате изучения фазовых и структурных превращений, протекающих в этой стали при нагреве и в процессе холодной пластической деформации волочением и влияющих на формирование физико-механических свойств были выданы рекомендации и разработаны технологии получения высокопрочной проволоки для медицинструмента на разных типоразмерах. Высокопрочное состояние на проволоке из мартенситно-старееющей стали ЗИ90-ВИ может быть достигнуто в результате несложной термомеханической обработки, включающей в себя закалку, холодную пластическую деформацию волочением и последующий последеформационный отпуск (старение), которое можно и рекомендуется проводить на готовых изделиях. Рассмотрим характерную картину фазовых и структурных превращений по этим технологическим этапам.

После закалки от температур однофазной γ -области структура исследуемой стали 03X12H8K5M2ЮТ состоит практически из 100 % мартенсита (Рис.1, а). Тетрагональность мартенсита вследствие малого содержания углерода незначительна. Микроструктура закаленной от температуры 1000°C стали показана на рис.1. Структура стали имеет вид так называемого «массивного мартенсита» или мартенсита замещения. Более детальное строение мартенсита выявлено на электронно-микроскопических снимках тонких фольг (рис.1, б). Кристаллы α -фазы

группируются в пакеты, расположенные в пределах бывшего зерна аустенита, степень их разориентировки внутри пакета не превышает 1..2 градусов. Субструктура кристаллов характеризуется высокой плотностью дислокаций, которая разрешается при сравнительно больших увеличениях. После данной обработки сталь ЗИ90-ВИ имеет следующие механические свойства: $\sigma_b = 950..1000$ МПа; $\sigma_{0,02} = 850..900$ МПа; $\psi = 70..75$ %; $\delta = 3..5$ %.

Процессы старения Fe-Cr-Ni мартенсита получают заметное развитие при нагреве выше 300° С. Начальные стадии этого процесса сопровождаются значительным изменением физико-механических свойств, имеют деформационную природу и обусловлены образованием сегрегаций атомов легирующих элементов на дислокациях, однородно с высокой плотностью распределенных по объему. Нагрев до температур максимального старения (500°С) не приводит к появлению каких-либо заметных изменений в структуре. Отмечается лишь повышенная

травимость образцов по сравнению с закаленным состоянием. Это может свидетельствовать о том, что упрочнение обусловлено процессами, протекающими в субмикрообъемах, которые не изменяют микроструктуры. Заметные изменения наступают при более высоких температурах на стадии разупрочнения. «Декорирование» частицами второй фазы позволяет выявить тонкопластинчатое строение мартенсита (рис.2, в-д). Кроме того, после нагрева в двухфазную $\alpha+\gamma$ область в структуре присутствуют светлые, слабо травящиеся участки, являющиеся областями стабилизированной γ -фазы. На более поздней стадии старения происходит выделение интерметаллидных фаз, которые определяются как гексагональная фаза Ni_3Ti и фаза системы (Fe,Co,N)-Cr-Mo (R-фаза). Максимальный прирост прочностных свойств ($\Delta\sigma_b = 700..800$ МПа) достигается после нагрева до 475° С в течение 3..5 ч за счет выделения высокодисперсных 300..500 нм интерметаллидных фаз Ni_3Ti .

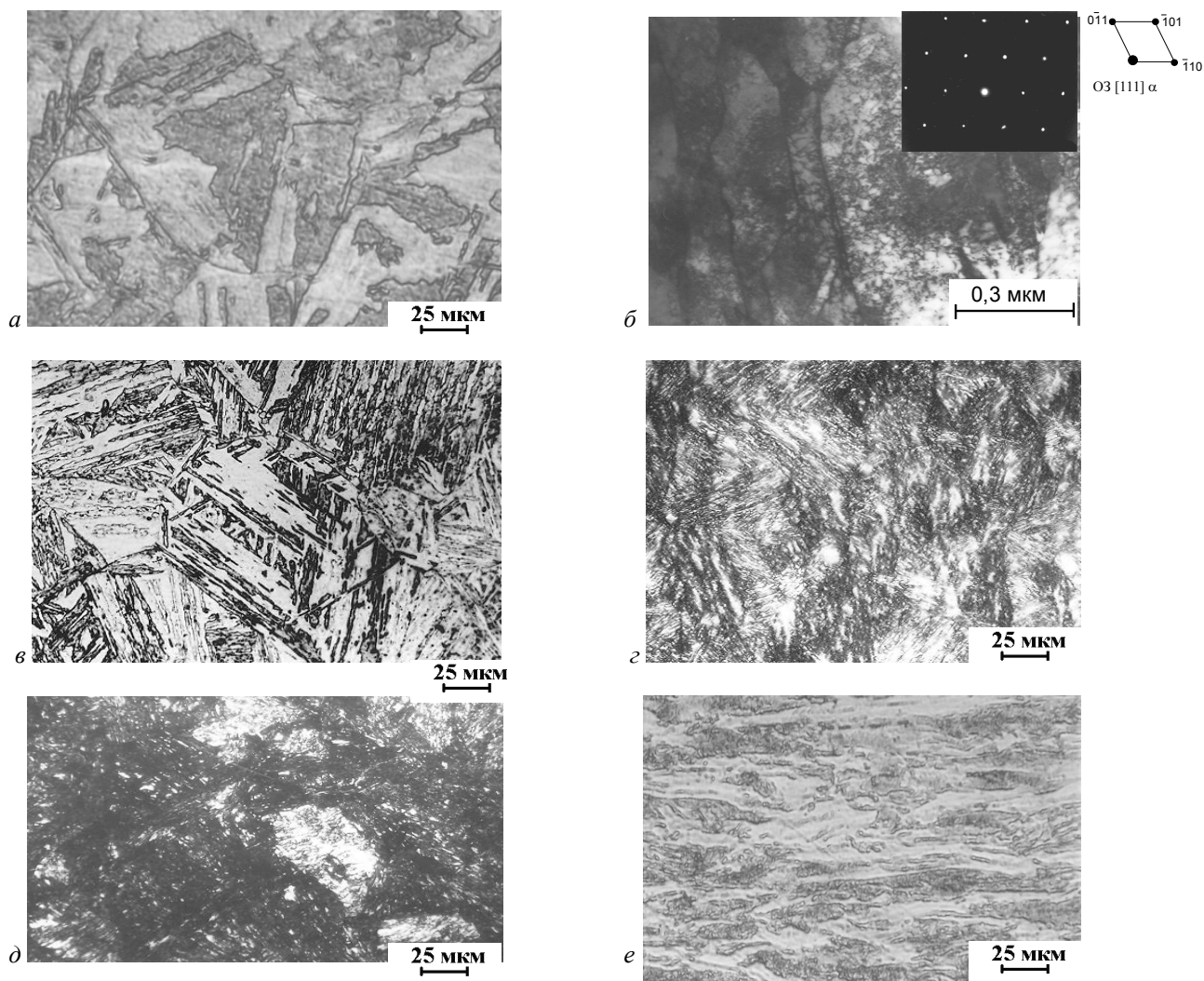


Рис 1. Микроструктура исследуемой стали после различных обработок: а, б – закалка от 1000° С; в – закалка + старение 500° С; г – закалка + старение 600° С; д – закалка + старение 650° С; е – закалка от 1000° С + деф. 75 %

Холодная пластическая деформация имеет определяющее значение в формировании свойств проволоки и ленты из мартенситносталяющих сталей. Безуглеродистый Fe-Cr-Ni мартенсит в

закаленном состоянии обладает повышенным запасом пластичности, что позволяет осуществлять холодную пластическую деформацию волочением до высоких суммарных степеней обжатия.

Микроструктура после деформации на 75 % приведена на рис.2, е. Причину незначительного упрочнения мартенситностареющих сталей при деформации связывают с высокой плотностью легкоподвижных дислокаций в исходном закаленном состоянии и низким содержанием примесей внедрения. Коэффициент деформационного упрочнения остается практически постоянным во всем диапазоне степеней деформации от 0..80 % и соответствует 5..6 МПа на 1 % деформации. После деформации на 80 % проволока диаметром 3,0 мм имеет $\sigma_b = 1200$ МПа, деформированная с таким же обжатием проволока диаметром 0,7 мм обладает более высокой прочностью ($\sigma_b = 1400..1500$ МПа), т. е. начинает оказывать влияние масштабный фактор. Согласно положениям теории волочения и статистической теории прочности прочностные характеристики увеличиваются с уменьшением сечения проволоки при равных степенях обжатия. Значения одинаковой прочности 2000..2300 МПа после деформации и старения характерны для широкого интервала сечений проволоки из исследуемой стали (0,5..5,0 мм), т. е. величина конечного диаметра не играет существенной роли. Лишь при уменьшении диаметра сечений проволоки до 0,1..0,3 мм становится заметным влияние масштабного фактора и прочность возрастает до 2500..3000 МПа. Окончательное формирование свойств исследуемой мартенситностареющей стали происходит за счет старения мартенсита, сопровождающегося выделением избыточных интерметаллидных фаз из пересыщенного твердого раствора.

Холоднодеформированная и плющенная лента после старения при 475° С в течение 3 ч, имела следующие свойства: $\sigma_b = 2100..2300$ МПа; $\sigma_{0,02} = 2000..2050$ МПа; $\gamma = 135..140^\circ$; $\delta = 0,5..1,5$ %.

Из стали 03X12H8K5M2ЮТ была получена коррозионностойкая проволока, обладающая после деформации и старения по оптимальным режимам следующим уровнем механических свойств:

диаметр, мм	степень дефор- мации, %	σ_b , МПа
3..5	75..80	1900..2200
1..3	80..90	2200..2300
0,5..1	90..94	2300..2600
0,3..0,5	96..98	2600..3000

Исследуемая сталь в состоянии максимального упрочнения (закалка + деформация + старение) обладает повышенным сопротивлением релаксации напряжений при длительных нагревах до температуры 400° С.

Аустенитная сталь 03X14H11K5M2ЮТ

Одним из существенных недостатков закаленных аустенитных сталей как конструкционных материалов является относительно низкий предел текучести, что

ограничивает возможность их применения в ответственных тяжело нагруженных деталях.

Возможных путей увеличения предела текучести рассматриваемых сталей не так уж много: 1) твердорастворное упрочнение аустенита за счет дополнительного легирования; 2) проведение холодной или теплой пластической деформации; 3) дисперсионное твердение с выделением карбидных или интерметаллидных фаз.

Пластическое деформирование играет важную роль в процессе обработки деформационно-стареющих аустенитных сталей, так как оно эффективно влияет на структурообразование.

Эффективность термомеханического упрочнения аустенитных сталей определяется стабильностью γ -фазы и, следовательно, вероятностью образования мартенсита деформации. При этом существует прямая зависимость эффекта упрочнения от объемной доли образовавшейся фазы. Нестабильность по отношению к мартенситному превращению при деформации аустенитных сталей приводит к повышению их пластичности и технологичности, что позволяет использовать интенсивные пластические деформации (ИПД). Использование ИПД для метастабильных аустенитных сталей приводит к формированию в них нанокристаллического состояния и, следовательно, к повышению служебных свойств конструкционных материалов. Так как мартенсит деформации является менее структурно равновесной фазой, то в нем при последующем последеформационном старении активнее протекают диффузионные процессы, приводящие к последующему распаду пересыщенного твердого раствора с выделением упрочняющих частиц фазы, в результате чего наблюдается дополнительное существенное упрочнение при последующем старении деформированных аустенитных сталей.

В связи с современной тенденцией промышленности на миниатюризацию изделий возникает необходимость создания новых инструментов, в том числе микрохирургических, а также упругих элементов и пружин для точного машиностроения и приборостроения, изготовленных из тонкой или тончайшей проволоки. Наиболее важным в их создании является выбор материалов, которые бы значительно повышали качество, надежность, срок службы и функциональные свойства. Применяемые в настоящее время в промышленности коррозионностойкие стали аустенитного класса 12X18H10Т не всегда удовлетворяют требованиям по обеспечению необходимых прочностных свойств, а также не обладают достаточной технологичностью для получения проволоки тонких и тончайших сечений. Для упругих элементов, пружин и других изделий машиностроения была разработана практически безуглеродистая аустенитная сталь на Fe–Cr–Ni-основе, дополнительно легированная молибденом, титаном, алюминием и кобальтом – 03X14H11K5M2ЮТ

(плавка 129)¹. Низкое содержание углерода, наличие деформационно-метастабильного аустенита и явно выраженный трип-эффект, который имеет место в этой стали 03X14H11K5M2ЮТ, являются одними из факторов, определяющих ее высокую технологичность, что позволяет проводить холодную пластическую деформацию с чрезвычайно высокими степенями обжатия и существенно уменьшить число промежуточных смягчающих обработок при производстве изделий или полуфабрикатов. Следует отметить, что в случае низкой металлоемкости изделий усложнение химического состава не приводит к повышению его себестоимости, в то время как уменьшение числа промежуточных смягчающих обработок приводит к существенному снижению себестоимости изделия или полуфабриката. Рассмотрим вышесказанное на примерах по основным технологическим этапам получения высокопрочной проволоки. Микроструктура стали – обычная для аустенитных сталей, содержит зерна полиэдрической формы с большим числом двойников отжига (рис.2, а,б).

Механические свойства закаленной от 1000°С аустенитной стали 03X14H11K5M2ЮТ приведены ниже: $\sigma_b = 540$ МПа; $\sigma_{0,2} = 245$ МПа; $\delta = 63$ %; $\psi = 83$ %; HB=143; HV=210.

В связи с особенностями легирования исследуемая сталь при холодной пластической деформации волочением показала высокую пластичность и технологичность, что позволило применять при волочении интенсивные пластические деформации. Так была протянута партия проволоки с диаметра 14,3 до диаметра 2,77 без промежуточного отжига и без потери пластичности, при этом истинная деформация (ϵ) составила 3,27; а также с диаметра 7,0 мм до диам.0,8 мм ($\epsilon=4,3$); с диам.7,0мм на диам.0,5 мм ($\epsilon=5,2$) и с диам.3,0 мм на диам.0,15 мм ($\epsilon=5,9$). Механические свойства на конечных диаметрах проволоки после различных деформаций приведены в таблице 1. Проведение интенсивных пластических деформаций в исследуемой стали позволяет повысить прочностные свойства в 4-5 раз. Аустенит стали 03X14H11K5M2ЮТ является метастабильным и при холодной пластической деформации претерпевает $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ превращение. Легирование кобальтом, понижая энергию дефектов упаковки стали, подавляет образование α -мартенсита при малых и умеренных степенях деформаций, способствуя появлению и сохранению дефектов упаковки, двойников и ϵ -мартенсита до степеней обжатия ~ 40 %. Появление мартенсита деформации наблюдали при достаточно больших деформациях ≈ 41 %. При дальнейшем волочении количество мартенсита неуклонно возрастает.

Таблица 1. Изменение механических свойств и фазового состава деформированной проволоки

Обработка	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	α , об. %	Размер кристаллов мартенсита
Закалка 1000° С	540	245	63	83	0	50-60 мкм
Зак.+деф $\epsilon = 0,52$	760	660	10	80	3,9	25-40 мкм
Зак.+деф. $\epsilon = 1,15$	1050	940	8	73	44,0	400-800 нм
Зак.+деф. $\epsilon = 1,60$	1220	1080	6	70	62,0	300-500 нм
Зак.+деф. $\epsilon = 2,17$	1480	1200	4	70	66,7	100-200 нм
Зак.+деф. $\epsilon = 2,32$	1500	1300	3	70	84,0	20-100 нм
Зак.+ деф. $\epsilon=4,3$ (с диам 7,0→0,8)	2100	1420	3	-	93,0	20-100 нм
Зак.+ деф. $\epsilon=5,2$ (с диам 7,0→0,5)	2150	1400	2	-	~ 100	20-50 нм
Зак.+ деф. $\epsilon=5,9$ (с диам 3,0→0,15)	2200	Р узл. $\geq 50\%$			~ 100	20нм

¹ Патент на изобретение № 2252977. Бюл. № 15 от 27.05.2005

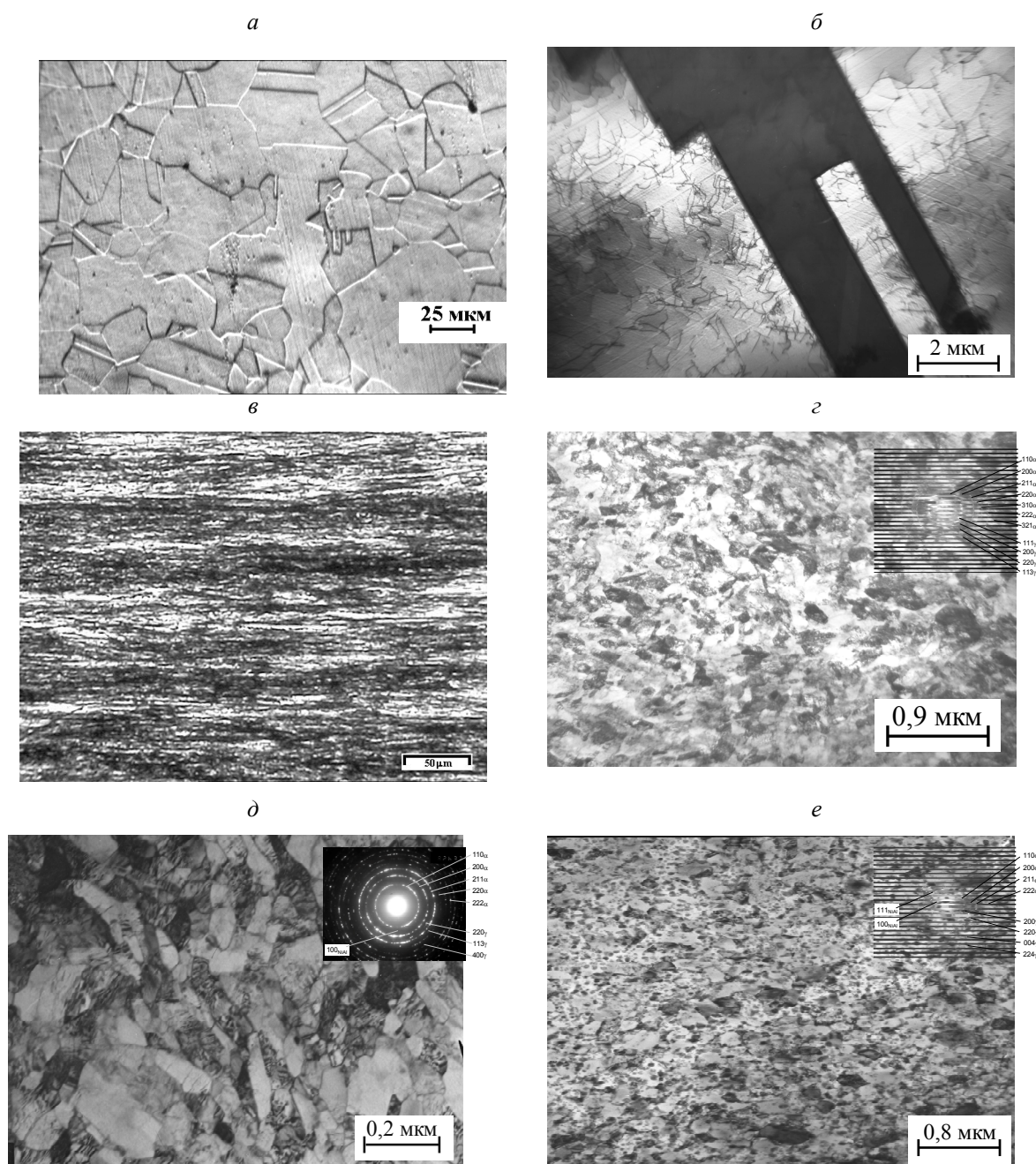


Рис.2. Структура аустенитной стали 03X14H11K5M2ЮТ после различных обработок: *а,б* – закалка от 1000°C; *в,г* – деформация $e = 2,32$; *д* – деформация $e = 2,32$ + старение 500°, 1 ч; *е* – деформация $e = 2,32$ + старение 650°, 1 ч

Таким образом, применение интенсивных пластических деформации волочением на разработанных кафедрой исследуемых сталях аустенитного класса позволяет существенно повысить прочностные свойства проволоки, получить заданный типоразмер тонкой или тончайшей проволоки с наименьшим числом промежуточных отжигов и получить структуру стали состоящую практически из 100% мартенсита деформации. А так как мартенсит (как указывалось выше) является менее устойчивой фазой, то при последующем последеформационном старении он испытывает распад пересыщенного ОЦК-твердого раствора с выделением дисперсной интерметаллид-

ной фазы типа NiAl (см. рис.2, *д,е*), что приводит к дополнительному повышению прочностных свойств. Как и в мартенситно-стареющих сталях последеформационное старение, возможно применять и к готовым изделиям.

Еще одним из возможных путей повышения предела текучести при условии сохранения аустенитного класса в исследуемой аустенитной стали 03X14H11K5M2ЮТ является равноканальное угловое прессование (РКУП). Используемая в данной работе установка позволила провести деформацию образцов диаметром 10,0 мм и длиной 60 мм за четыре и шесть проходов, т.е. $N=4$ и $N=6$ при использовании оснастки с углом пересечения каналов 120°

и реализации маршрута Вс при температуре 400°С. Данный маршрут (Вс) подразумевает то, что после каждого прохода заготовка поворачивается вокруг своей продольной оси на угол 90°. Проход при маршруте Вс приводит к изменению направления сдвига; при этом плоскость сдвига поворачивается на угол 120°. Наблюдается вытянутая в направлении оси образца зеренная структура с искривленными линиями скольжения. На микрофотографиях видны искривления линий скольжения, приводящие к появлению характерных «полос сброса» (рис.3, а,б,в). По-видимому, образование полос сброса обусловлено началом интенсивного скольжения в других

системах. При числе проходов $N=6$ наблюдается дробление зерен на наиболее дисперсные фрагменты (рис.3, г). Электронно-микроструктурные исследования показали, что при РКУ прессовании в стали 03Х14Н11КМ2Ю2Т формируется в основном субмикроструктурная структура с размером 100-120 нм (рис.3, д,е). Так как деформация РКУ прессованием проводилась при температуре выше 0,25Тпл ($T=400^{\circ}\text{C}$), то успевают более ли менее полно происходить процессы возврата, в результате чего уменьшается плотность дислокаций, а остающиеся стремятся образовать

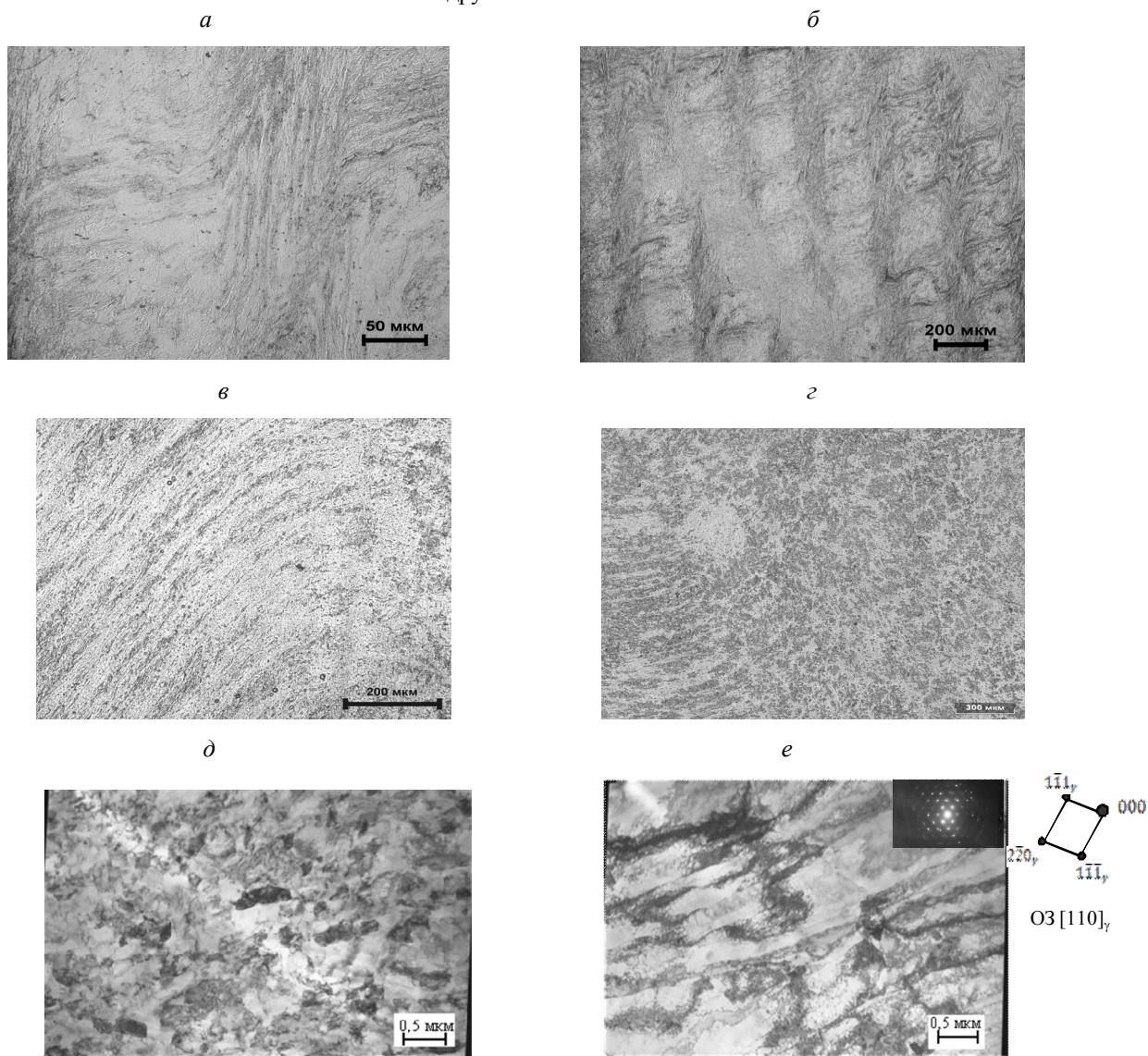


Рис.3. Структура стали после РКУП по режиму Вс при температуре 400°С и угле пересечения 120°: а, б, в, г – 4 прохода; д, е – 6 проходов

устойчивые конфигурации в виде стенок или сеток, являющимися малоугловыми границами. В ходе РКУ прессования $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение практически не протекает. В процессе многократно повторяющихся прессований в заготовке накапливается деформация сдвигом, что в результате приводит к образованию

ультра-мелкозернистой (УМЗ) структуры, которая и определяет деформационное упрочнение.

Прочностные свойства увеличились практически в два раза. В таблице 2 приведены замеры прочностных свойств и микротвердости после проведения РКУ прессования по различным режимам.

Таблица 2. Механические свойства исследуемых сталей после закалки и РКУП

Марка	Режим	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	Ψ , %	HV
03X14H11K5M2ЮТ	Закалка от 1000°C	245	540	63	85	200
	РКУП, N = 4 пр.	820	960	9,0	74	390
	РКУП, N = 6 пр.	920	1012	8,5	58	400

Проведенные исследования позволили разработать технологии получения высокопрочной проволоки из мартенситносталяющей и аустенитной сталей.